

**Untersuchungen
über das thermodynamische Verhalten
von Kunstharz-Kationenaustauschern
bei der Wasseraufnahme**

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Ludwigs-Maximilians-Universität

München

vorgelegt von

Job-Werner Hartmann

aus

Leipzig

Juni 1959

5349/60

Berichterstatter:

1. Prof. Dr. G. DICKEL

2. Prof. Dr. G.-M. SCHWAB

Tag der mündlichen Prüfung: 29. 7. 1959

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1958 bis Juni 1959 im Institut für Physikalische Chemie der Universität München angefertigt. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. G. DICKEL danke ich herzlich für wertvolle Anregungen und Ratschläge, für seine rege Anteilnahme und zielbewußte Leitung

Ebenso habe ich zu danken dem Vorstand des Instituts, Herrn Professor Dr. G.-M. SCHWAB, für die Überlassung des Arbeitsplatzes und seine jederzeit wohlwollende Unterstützung

Der Firma FARBENFABRIKEN BAYER AG, Leverkusen gebührt Dank für die Überlassung der untersuchten Austauschsubstanzen und dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE für die Gewährung einer Studienbeihilfe aus dem FONDS CHEMIE

Die Dissertation erscheint auch in der Zeitschrift für Physikalische Chemie Neue Folge, Band 23, S. 1 — 28 (1960)

Über das thermodynamische Verhalten von Kunstharz-Kationen-Austauschern bei der Wasseraufnahme

Von

J. W. HARTMANN

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Mit 18 Abbildungen im Text

(Eingegangen am 18.7.59)

Es wurde eine neue isopiestic Anordnung zur genauen Aufnahme der Wasseradsorptions-Isothermen bei Kunstharz-Ionenaustauschern entwickelt und die Quellungsisothermen wurden an den *H*- und *K*-Formen von Kunstharz-Kationenaustauschern mit Sulfonsäure-, Selenonsäure-, Phenoxycarbonsäure-, Phosphonsäure-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen aufgenommen.

Aus diesen wurde die freie Enthalpie der Wasseraufnahme als Funktion des Quellungsgrades berechnet und nach der Zwei-Isothermenmethode wurde die Entropieveränderung bei der Wasseraufnahme ermittelt. Der Hystereseeffekt bei den untersuchten Austauschern ist klein.

Die Isothermen der meisten untersuchten Austauscher lassen sich formal nach der BET-Methode auswerten. Während die Werte für die Adsorptionsenergie in der ersten Schicht nicht sehr signifikant sind, lassen sich die Werte für die hierbei adsorbierte Menge sehr schön ordnen, wenn man sie nach der Acidität der dem Austauscher zugrunde liegenden Säure ausrichtet.

Einleitung

Die Untersuchung der Wasseraufnahme von Kationenaustauschern ist aus mehreren Gründen von Interesse. Sie sind als Elektrolyte aufzufassen, bei denen das Anion infolge der Bindung an das vernetzte Polymere unbeweglich geworden ist. Systeme solcher Polyelektrolyte bieten wegen ihrer Wasserunlöslichkeit Gelegenheit, systematisch die *Hydratation der Kationen bei höchsten Konzentrationen* zu studieren, da der Wassergehalt im Gegensatz zu den gewöhnlichen Elektrolyten kontinuierlich vermindert werden kann, ohne irgendeine Störung durch Kristallisation¹.

¹ E. GLUECKAUF und G. P. KITT, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 228 (1955) 322.



Von theoretischem und praktischem Wert ist die Kenntnis der freien Quellungsenthalpie des Austauschers wegen ihrer Bedeutung für die *Selektivität des Ionenaustauschers*^{2,3,4}. Solche Messungen des Quellungsvorganges an Ionenaustauschern liegen schon in beträchtlicher Zahl vor^{5,6,7,8,9,10,11,12,13,14}, jedoch haben sich alle Autoren auf die Untersuchung von *Polystyrolsulfonsäure-Kationenaustauschern* beschränkt. Hier sind die Verhältnisse am leichtesten überschaubar. Lediglich KADIN¹⁵ hat *Polymethacrylsäure-Austauscher* untersucht, während DEGENHARDT¹⁶ sowie HARTMANN¹⁷ einen *Phenolsulfonsäure-Austauscher* durchgemessen haben. BLASIUS et al.¹⁸ und BLASZKOWSKA et al.¹⁹ untersuchten die Wasseradsorption zur Aufklärung der Kappillarstruktur. Auch hier waren es hauptsächlich *Sulfonsäureharze*.

Es war also an der Zeit, das experimentelle Material über die Wasseradsorption von Kationenaustauschern auf eine breitere Basis zu stellen. Zu diesem Zweck wurden die Wasseradsorptions-Isothermen bei einer großen Anzahl von Kationen-Kunstharz-Austauschern (teils Handelsprodukte, teils labormäßig hergestellte Präparate) aufgenommen. So wurden experimentelle Werte erhalten von Harzen, die als austausch-wirksame Gruppen Sulfonsäure-, Selenonsäure-, Phenoxyessigsäure-, Phosphonsäure-, Carboxyl- und Hydroxylgruppen enthalten.

² F. G. DONNAN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **17** (1911) 572.

³ H. P. GREGOR, J. Amer. chem. Soc. **73** (1951) 642.

⁴ G. DICKEL, Chem. Techn. **10** (1958) 449.

⁵ K. W. PEPPER, J. appl. Chem. **1** (1951) 124.

⁶ H. P. GREGOR, K. M. HELD und J. BELLIN, Anal. Chem. **23** (1951) 620.

⁷ J. F. DUNCAN, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **214** (1952) 344.

⁸ M. H. WAXMAN, Thesis Pol. Inst. Brooklyn New York (1952).

⁹ M. H. WAXMAN, B. R. SUNDHEIM and H. P. GREGOR, J. physic. Chem. **56** (1953) 969.

¹⁰ B. R. SUNDHEIM, M. H. WAXMAN and H. P. GREGOR, J. physic. Chem. **57** (1953) 974.

¹¹ E. GLUECKAUF, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **214** (1952) 207.

¹² K. HAAS, Diplomarbeit Univ. München 1957.

¹³ S. LAPANJE und D. DOLAR, Z. physik. Chem. Neue Folge **18** (1958) 11.

¹⁴ G. E. BOYD und B. A. SOLDANO, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **57** (1953) 162.

¹⁵ N. KADIN, Thesis Pol. Inst. Brooklyn, New York 1952.

¹⁶ H. DEGENHART, Dissertation Univ. München 1956.

¹⁷ J. W. HARTMANN, Diplomarbeit Univ. München 1957.

¹⁸ E. BLASIUS, H. PITTACK und M. NEGWER, Angew. Chem. **68** (1956) 671.

¹⁹ Z. BLASZKOWSKA, W. WISNIEWSKI und A. TEICHERT, Ann. Soc. chim. Polonorum **29** (1951) 921.

Aus den Wasseradsorptions-Isothermen läßt sich die differentielle freie Enthalpie als Funktion der aufgenommenen Mole Wasser berechnen. Für die Deutung des Anlagerungsmechanismus ist jedoch auch die Kenntnis der differentiellen Enthalpie und Entropie von großer Bedeutung. Sie sollen durch Messung der Quellungswärmen in einem speziellen Kalorimeter in einer Parallelarbeit gewonnen werden. Die in der vorliegenden Arbeit nach der Zwei-Isothermen-Methode erhaltenen Entropiekurven dienen wegen der geringeren Genauigkeit der Methode nur zur Orientierung.

Aber die Wasseradsorptions-Isothermen sind für sich schon auswertbar. Es hat sich nämlich erwiesen, daß die H - und K -Formen der überwiegenden Mehrzahl der untersuchten Harze Isothermen liefern, die sich bis zu relativen Wasserdampfdrücken $p/p_0 = 0,4$ streng mit der BET-Gleichung beschreiben lassen. Die formale Durchrechnung bringt die „adsorbierte Menge in der ersten Schicht“, die wir als die Anzahl Mole Wasser zum ersten Hydratationsschritt interpretieren. Sie steht in einem Zusammenhang mit der Säurestärke der dem Austauscher zugrunde liegenden Säure.

§ 1. Definitionen

Während man bei der Messung der Adsorption von Gasen und Dämpfen an Feststoffen normalerweise v/m gegen p/p_0 , das heißt die auf die Gewichtseinheit bezogene, adsorbierte Menge gegen den relativen Dampfdruck aufträgt, hat es sich für die Klärung des Wasseranlagerungsmechanismus in unserem Falle, wo die „aktiven Zentren“ durch die Ionenpaare gegeben sind, als vorteilhaft erwiesen, wenn man den Wassergehalt n als Mol H_2O pro Val Austauschgruppe definiert. Aus den experimentell zugänglichen Werten erhält man n :

$$n = (m/m_0 - 1) \cdot 55,50/BW. \quad (1)$$

Hierbei ist m das Gewicht der gequollenen Austauscherprobe, m_0 das Trockengewicht derselben Probe und BW der nachstehend definierte Beladungswert.

Die genaue Kenntnis des Wassergehaltes der Austauscherproben ist für die Aufnahme der Adsorptionsisothermen und die thermodynamische Auswertung von Bedeutung. Im allgemeinen ist es üblich, diese Wasserbestimmung durch Trocknung im Vakuumofen durchzuführen. Wir haben nun solche Vakuum-Wärme-Trockenwerte mit der Wasserbestimmung nach KARL FISCHER überprüft. Dabei hat sich

gezeigt, daß man nur dann das tatsächlich adsorbierte Wasser erfaßt, wenn man bei einer Temperatur von 85°C bei 1 Torr drei Tage lang über 4 bis 6mal erneuertem P_2O_5 die Trocknung durchführt. Die beginnende thermische Zersetzung des Austauschers ist die Ursache, daß man bei höheren Temperaturen einen Plusfehler erhält, während die außerordentliche Festigkeit, mit der das letzte Mol Wasser gebunden ist, bei niederen Temperaturen einen Minusfehler verursacht. Unter m_0 ist also das Trockengewicht der Probe unter diesen Bedingungen zu verstehen.

Der Beladungswert ist die Anzahl mVal austauschbaren Ions pro Gramm Harz. Vielfach wird jedoch nicht beachtet, daß es einen Unterschied macht, ob man sich auf das Gramm Harz in der betreffenden Ionenform oder in der H -Form bezieht. Ferner ist es von großer Wichtigkeit, den Quellungszustand des Harzes zu kennen, dessen Beladungswert bestimmt wird. Der Beladungswert BW unserer Kationenaustauscher soll folgendermaßen definiert sein:

$$BW = \frac{\text{mVal Ion}}{\text{g trockener Austauscher in der Ion-Form}} \quad (2)$$

Bei einigen untersuchten Austauscherharzen sehen wir uns mit der Tatsache konfrontiert, daß im Austauscher zwei Sorten Ankerionen vorhanden sind, z. B. Sulfonat- und Phenolat- oder Carboxylat- und Phenolat-Anionen. Hier muß man sich entscheiden, ob man den Wassergehalt n auf die eine Sorte oder die andere oder auf die Summe beider beziehen will. Bei den bisherigen Untersuchungen an dem Phenolsulfonsäure-Kondensationsharz Bayer-PN (DEGENHART¹⁶, HARTMANN¹⁷) hat man sich für die Sulfonsäuregruppen allein entschieden ($BW = BW_{\text{Sulfons}}$). Diese zunächst rein formale Berechnungsweise hatte zur Folge, daß man beim PN eine im Vergleich zum normalen Polystyrolsulfonsäure-Harz anomal hohe Wasseradsorption fand, obwohl es doch jedesmal die gleichen Sulfonsäuregruppen und Kationen waren, deren Hydratation für die Quellung maßgebend sein sollte. Dadurch war es auch nicht möglich, eine von GLUECKAUF und KITT¹ gegebene Gleichung für die Adsorptionsisotherme anzuwenden, da mindestens eine der drei den ersten Hydratationsschritten zugeordneten Gleichgewichtskonstanten K_1-K_3 negativ herauskam. Wie wir später sehen werden, ist es viel günstiger für die Auswertung und Erklärung der Isothermen, wenn man den Wassergehalt auf die Summe der im Austauscher enthaltenen Ionenpaare bezieht. Dies und die Schwierig-

keit, die Carboxyl- und die Hydroxylgruppen getrennt zu bestimmen, ist der Grund, daß in der vorliegenden Arbeit der Wassergehalt n stets auf die Gesamtzahl Austauschgruppen bezogen wird.

Der Wassergehalt n wird als Funktion der Wasseraktivität a_w

$$a_w = p/p_0 \quad T = \text{const} \quad (3)$$

ermittelt: p = Wasserdampfdruck, p_0 = Sättigungsdampfdruck H_2O bei T° .

Experimentelles

§ 2. Austauscherharze

Die vom Hersteller (Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen) erhaltenen Harze müssen einer Vorbehandlung unterzogen werden, bevor sie zu den verschiedenen Messungen verwendet werden können. Die teils kugelförmigen, teils granulierten Substanzen werden in Glasfrittensäulen gefüllt und zunächst in starkem Strom von destilliertem Wasser durchströmt. Dabei entsteht im oberen Teil der Säule eine Wirbelschicht, mit deren Hilfe man erreichen kann, daß staubförmige Partikel und zerbrochene Kugelteile vom Wasser davongetragen werden. Anschließend werden etwa noch vorhandene Ionen durch einen Überschuß vom achtfachen Säulenvolumen 2 n -Salzsäure entfernt.

Die Beladung mit dem gewünschten Ion (Kalium) erfolgt mit einer 2 n -Lösung des Chlorids oder einer 1 n -Lösung des Hydroxyds, je nachdem stark- oder schwachsaure austauschende Gruppen beladen werden sollen.

Die Bestimmung des Beladungswertes wurde nach zwei Methoden vorgenommen, die trotz ihrer vollkommen verschiedenen Arbeitsweise Werte von guter Übereinstimmung liefern. Wie man aus der Definition Gl.(3) sieht, muß die Beladungswert-Bestimmung aus zwei Teilen bestehen: der chemischen Bestimmung des Ions und der Wasserbestimmung zur Gewinnung des Trockenwertes. Bei der *maßanalytischen Methode* wurde der Gehalt an Wasserstoffionen alkalimetrisch, der Wassergehalt mit Hilfe der KARL-FISCHER-Methode bestimmt. Man erhält BW_H direkt, BW_K durch Umrechnung. Bei der *gravimetrischen Methode* wird die Gewichtsänderung mit der Waage bestimmt, die eine Probemenge Austauscherharz bei der Umladung von der Ionenform in die H -Form erfährt, der Wassergehalt wird durch dreitägiges Trocknen im Vakuumofen über mehrmals erneuertem P_2O_5 bei 1 Torr ermittelt. Man erhält BW_K direkt, BW_H durch Umrechnung.

In der nachfolgenden Übersicht werden die untersuchten Kationenaustauscher beschrieben:

METHACRYL: Hergestellt durch Kopolymerisation von Methacrylsäure-Methylester mit 5% Divinylbenzol und anschließende Verseifung mit Natronlauge. Weiße, durchsichtige Kugeln zwischen 0,1 und 0,8 mm. $BW_H = 11,65$; $BW_K = 8,00$.

MONOXY: Kondensationsharz auf Basis 3-Oxybenzoesäure. Braune, durchsichtige Körner, deren Abmessungen zwischen 0,3 und 1,4 mm liegen. Die *H*-Form ist heller gefärbt als die *K*-Form. $BW_H = 8,51$; $BW_K = 6,39$.

DIOXY: Kondensationsharz auf Basis 3,5-Dioxybenzoesäure. Dunkelbraune Körner von 0,3 bis 1,4 mm Durchmesser. Die *H*-Form ist deutlich heller gefärbt als die *K*-Form. $BW_H = 8,22$; $BW_K = 6,22$.

CNO: LEWATIT CNO. Dieser Austauscher ist ein Handelsprodukt, Kondensationsprodukt aus Phenoxycyessigsäure und Formaldehyd. Schwarzbraune Körner von durchschnittlich 1,5 mm Länge und 8,0 mm Breite und Höhe. $BW_H = 5,56$; $BW_K = 4,57$.

META: Kondensationsharz auf Basis *m*-Phenolsulfonsäure, Schwarzbraune Körner mit Durchmessern zwischen 0,5 und 1,5 mm. $BW_H = 6,62$; $BW_K = 5,26$; $BW_{Sulfons.} = 3,29$.

PN: LEWATIT PN, Phenol-Formaldehyd-Kondensationsharz mit Sulfonsäuregruppen in der Seitenkette. Das Verhältnis $-SO_3H/-OH$ beträgt 1 : 2,5. Schwarze Körner von 0,4 bis 0,6 mm Durchmesser. Das Harz ist ein Handelsprodukt. $BW_H = 5,78$; $BW_K = 4,74$; $BW_{Sulfons.} = 1,80$.

KS: LEWATIT KS, Phenol-Formaldehyd-Benzaldehyddisulfonsäure-Kondensationsprodukt. Das Verhältnis $-SO_3H/-OH$ ist annähernd 1 : 1. Handelsprodukt, Aussehen und Korngröße wie beim PN. $BW_H = 6,27$; $BW_{NH_4} = 5,65$; $BW_{Sulfons.} = 3,74$.

S 100: LEWATIT S 100, Polymerisationsharz, hergestellt durch Sulfonierung von Polystyrol des Vernetzungsgrades 8 bis 10% Divinylbenzol. Handelsprodukt, braune, durchsichtige Kugeln mit Durchmessern zwischen 0,3 und 0,5 mm. $BW_H = 5,16$; $BW_K = 4,30$.

HP 20: Polystyrolsulfonsäure-Austauscher, durch ein besonderes Verfahren hochporös hergestellt. Vernetzung mit 20% (?) Divinylbenzol. Hellbraune, trübe Kugeln von etwa 0,3 mm Durchmesser. $BW_H = 5,27$; $BW_K = 4,37$.

PHOS: Kationenaustauscher mit Phosphonsäuregruppen. Maisgelbe, durchsichtige Kugeln, deren Durchmesser zwischen 0,4 und

1,0 mm liegen. Während die *H*-Form von hellgelber Farbe ist, verfärbt sich der Austauschere bei der Beladung mit Kalium gelbbraun. $BW_H = 4,30$; $BW_K = 3,69$.

SEL: Kationenaustauscher mit Selenonsäuregruppen. Braunes Pulver von Korndurchmessern unter 0,1 mm. Die *H*-Form ist deutlich heller gefärbt als die *K*-Form. $BW_H = 2,91$; $BW_K = 2,61$.

§ 3. Quarzfedermethode

Zur Aufnahme der Adsorptionsisothermen von Gasen und Dämpfen an festen Stoffen haben Anordnungen, die auf der von Mc'BAIN und BAKR²⁰ eingeführten Quarzfederwaage beruhen, eine weite Verbreitung gefunden. Es ist daher verwunderlich, daß dieses relativ schnelle Verfahren bei Untersuchungen über Ionenaustauscher-Hydratation praktisch nicht verwendet worden ist. Die hier beschriebene Quarzfederapparatur wurde für zwei spezielle Teilaufgaben eingesetzt:

1. Aufnahme der Wasseradsorptionsisothermen bei zwei Temperaturen,

2. Untersuchung des Hystereseeffektes.

In Anlehnung an die Arbeiten von BRADLEY²¹, BOYD und LIVINGSTONE²² sowie BARRER und MACKENZIE²³ wurden zwei Säuleneinheiten erstellt. Die Einheit 1 ist zur Aufnahme der ganzen Isotherme bei Temperaturen unter 20°C, bei 25°C bis zu rel. Wasserdampfdrucken $a_w = 0,6$ geeignet und besitzt den Vorteil der leichten Zerlegbarkeit für Zwecke der Reinigung. Die Einheit 2 kann bei allen Temperaturen und Wasserdampfdrucken verwendet werden.

Das Kernstück der in Abb. 1 gezeigten Apparaturen sind die Quarzspiralen. Sie wurden aus 75 cm langen Quarzfäden der Westdeutschen Quarzschmelze durch Biegen mit kleiner Stichflamme über eine Lampenkohle von 14 mm Durchmesser hergestellt. Durch Hintereinschalten von drei (Einheit 1) bzw. vier (Einheit 2) Einzelfedern wurden Empfindlichkeiten von 21,80 cm/g bzw. 28,15 cm/g bei einer Linearität im Bereich zwischen 0,1 und 0,4 g und einer Belastbarkeit bis etwa 0,6 g erzielt.

²⁰ J. W. Mc'BAIN and A. M. BAKR, J. Amer. chem. Soc. 48 (1926) 690.

²¹ S. BRADLEY, J. chem. Soc. (1936) 1467.

²² G. E. BOYD and H. K. LIVINGSTONE, J. Amer. chem. Soc. 46 (1924) 2383.

²³ R. M. BARRER and N. MACKENZIE, J. phys. Chem. 58 (1954) 560.

Die Ablesung erfolgt mit einem Kathetometer auf 0,01 cm = 0,46 mg bzw. 0,36 mg. Die Probe von 0,1 bis 0,3 g Ionenaustauscher befindet sich in einem Glasschälchen von wenigen Milligramm Gewicht in der Mitte des Glasmantels, der vom Wasser eines Thermostaten (0,2 °C Konstanz) durchflossen wird.

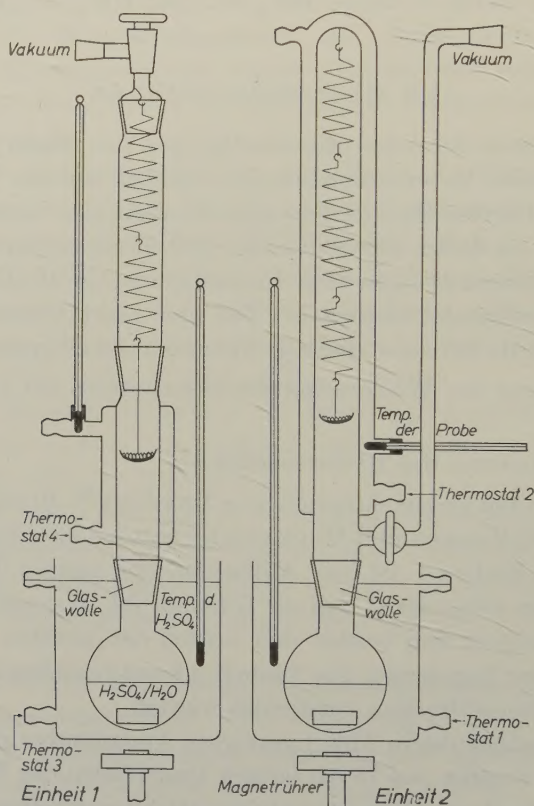


Abb. 1. Quarzfederapparat für Adsorptionsmessungen

Die Einstellung der in Gl. (3) festgelegten Wasseraktivität erfolgt durch Schwefelsäure geeigneter Konzentration, die nach Versuchsende mit Natronlauge bestimmt wird. Insofern handelt es sich um eine bithermale Methode, da die Schwefelsäure unter magnetischer Rührung mittels eines weiteren Thermostaten auf Temperaturen zwischen 12 und 55 °C gehalten wird. Die untere Grenze ist durch die Kühlwassertemperatur des Thermostaten gegeben. Auf diese Weise gelingt es,

mit Schwefelsäure von zwei geeigneten Konzentrationen den ganzen Bereich der Wasseraktivität von $a_w = 0,005$ bis $a_w = 1,000$ bei geschlossener Apparatur zu bestreichen.

Durch ein eingebrachtes Thermometer wurde festgestellt, daß die Temperatur der Probe im ungünstigsten Falle nicht mehr als $0,15^\circ\text{C}$ von der Anzeige des Mantelthermometers abweicht. Vor Versuchsbeginn muß die Schwefelsäure entgast werden. Das wird durch den

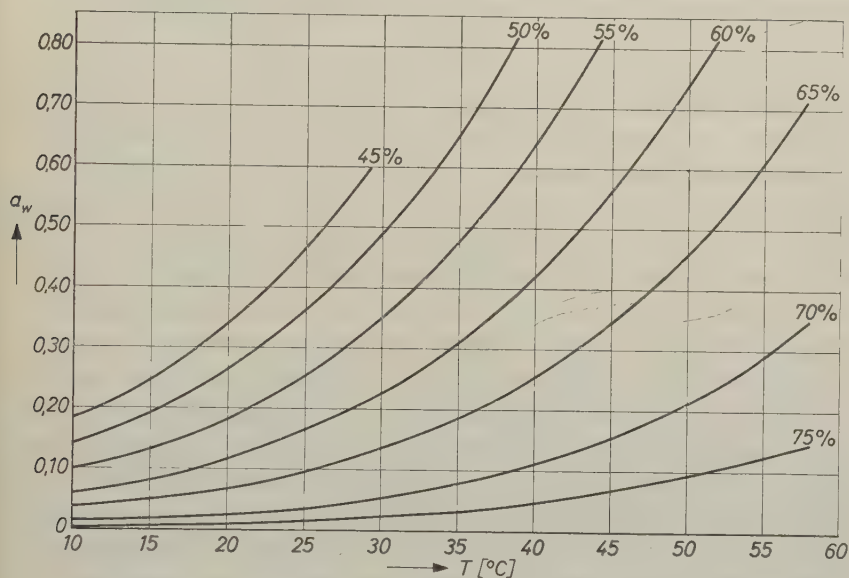


Abb. 2. Wasseraktivität von wäßriger Schwefelsäure in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur bei 25° Proben temperatur

(nicht abgebildeten) Hochvakuumteil erreicht. Dabei zeigt die Einheit 2 den Vorteil, daß die Probe und die Quarzfeder nicht durch die stoßende Schwefelsäure gefährdet sind, da das Meßsystem in einem Seitenarm liegt. Gegen das Hinaufspritzen von Schwefelsäure ist Glaswolle unerläßlich.

Die Einstellung des Quellungsgleichgewichtes dauert je nach Austauscher 4 bis 24 Stunden. Das Trockengewicht m_0 wird durch Auswechseln der Schwefelsäure gegen Phosphorpentoxid und Erhöhen der Manteltemperatur auf 65°C erhalten.

Zur Berechnung von a_w aus der Konzentration und Temperatur der wäßrigen Schwefelsäure wurde die in Abb. 2 dargestellte Kurven-

schar verwendet. Sie wurde aus Dampfdruckwerten des D'ANS-LAX²⁴ berechnet. Die Ermittlung des a_w in Abhängigkeit von der Schwefelsäuretemperatur ist hier direkt graphisch möglich, zunächst für 25 °C Probentemperatur. Falls die Probe sich auf einer anderen Temperatur als 25 °C befindet, z. B. bei T^0 , dann ist die Umrechnung des oben erhaltenen a_w durch den Faktor p_{25}/p_T möglich, wobei p_{25} der Dampfdruck des Wassers bei 25 °C, nämlich 23,756 Torr und p_T der Sättigungsdampfdruck über reinem Wasser bei der Probentemperatur T ist.

§ 4. Klimakammermethode

Der erste Benutzer einer isopiastischen Methode war DE VRIES im Jahre 1882. Er führte die Bezeichnung isotonisch ein für Lösungen, die im Gleichgewicht sind im Bezug auf den Lösungsmittelübergang. Die apparative Anordnung, mit der wir heute arbeiten, wurde im Grundgedanken von VAN BEMMELEN²⁵ 1897 zuerst angewendet, um die Adsorptionserscheinungen von Wasserdampf an Silikagel zu untersuchen. Er brachte auf Uhrgläsern Proben von Kieselgel in Exsiccatoren über Schwefelsäuren von 36 verschiedenen Konzentrationen und verfolgte durch tägliche Wägungen die Gewichtsänderungen bis zur Konstanz. Der Ausdruck „isopiastisch“ wurde von BOUSEFIELD und BOUSEFIELD²⁶ eingeführt, da die Bezeichnung „isotonisch“ ihnen mit bestimmten, von ihnen abgelehnten Theorien verknüpft schien. Man muß sich vor Augen halten, daß „isopiastisch“ das Gleichgewicht der Drucke überbetont, obwohl die Gleichheit anderer thermodynamischer Größen, insbesondere der Temperatur von gleicher Bedeutung ist.

Nachdem ROBINSON und SINCLAIR²⁷ 1934 eine Meßanordnung hoher Genauigkeit beschrieben hatten, wurde die Methode bis 1944 fast ausschließlich zur Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten und osmotischen Koeffizienten wäßriger Lösungen benutzt. MASON und GARDNER²⁸ schlugen 1936 eine isopiastische Anordnung zur Bestimmung von Molekulargewichten vor, welche die kryoskopische und ebullioskopische an Genauigkeit übertrifft. Im Jahre 1944 verwendet BULL²⁹ die isopiastische Methode wieder, um Wasseradsorptions-

²⁴ I. D'ANS-LAX, Taschenbuch f. Chem. u. Phys., S. 867 u. 888 (1943).

²⁵ V. BEMMELEN, Z. anorg. Chem. **13** (1897) 233.

²⁶ R. W. BOUSEFIELD and C. E. BOUSEFIELD, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **103** (1923) 429.

²⁷ R. A. ROBINSON and D. A. SINCLAIR, J. Amer. chem. Soc. **56** (1934) 1830.

²⁸ C. M. MASON and H. M. GARDNER, J. chem. Educat. **13** (1936) 188.

²⁹ H. B. BULL, J. Amer. chem. Soc. **66** (1944) 1499.

Isothermen an festen Stoffen aufzunehmen: Er untersuchte Proteinproben, Seide, Nylon etc.

Um eine möglichst hohe Genauigkeit bei möglichst geringer Versuchsdauer zu erreichen, wird man folgende Maßnahmen in geeigneter Ausführungsform ergreifen müssen:

1. Vakuum oder Ventilation oder beides zur Beschleunigung des Stofftransportes.

2. Gut wärmeleitende Verbindung der Proben durch Material, Form, Anordnung der Gefäße und Unterlage.

3. Möglichst geringe Probemenge, um die übergehende Menge Lösungsmittel gering zu halten.

4. Vorkehrung, die eine Gewichtsänderung vor der Auswaage verhindert.

5. Vergleichslösungen, von denen die Wasseraktivitäten genau bekannt sind und im Zusammenhang damit gut thermostatisierte Umgebung.

Zur Aufnahme sehr genauer Isothermen wurde in der vorliegenden Arbeit eine Ausführungsform der isopiastischen Methode entwickelt, die man am besten als „Klimakammer“ bezeichnet.

Wenn auch die Zahl der Arbeiten, die sich der isopiastischen Technik bedienen, außerordentlich groß ist, und dementsprechend auch die Zahl der praktischen Formen, mit denen die angeführten Bedingungen erfüllt werden sollen, so ist die schwierigste Frage in jedem Falle die Überführung der Probe aus dem Gleichgewichtskasten zur Wägung ohne Gewichtsänderung. Es genügt nicht, die Probegefäße nach dem Öffnen der Kammer sofort zu verschließen und auszuwägen. Man kann zeigen, daß schon ein Verweilen von 20 Sekunden in Berührung mit der Außenluft Gewichtszunahmen bis zu 100 mg bringen kann.

Deshalb sind die verschiedensten Vorrichtungen mechanischer Art ersonnen worden, die es gestatten, vor Einlassen der Luft die Probeshalen mit dicht sitzenden Deckeln zu versehen (ROBINSON³⁰, OWEN und COOK³¹, SMITH und SMITH³², PHILLIPS et al.³³, ROBINSON³⁴).

³⁰ R. A. ROBINSON, J. Amer. chem. Soc. **57** (1935) 1161.

³¹ B. B. OWEN and T. F. COOK, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 2273.

³² E. R. B. SMITH and P. K. SMITH, J. biol. Chem. **117** (1937) 209.

³³ B. A. PHILLIPS, G. M. WATSON and W. A. FELSING, J. Amer. chem. Soc. **64** (1942) 244.

³⁴ R. A. ROBINSON, J. chem. Soc. (1948) 1083.

Unsere Meßapparatur wurde so aufgebaut, daß die Wägung im Inneren der Gleichgewichtskammer erfolgt. Sie ist in Abb. 3 abgebildet. Im wesentlichen besteht sie aus einem doppelwandigen, thermostatisierten ($25,0 \pm 0,05^\circ\text{C}$) Kupferkessel, einer Luftumwälzpumpe und einer METTLER-Waage ($\pm 0,3\text{ mg}$) in Spezialausführung ohne Wägeraum. Im innen galvanisch vergoldeten Kupferbehälter befinden sich sechs Silberschalen, deren Boden aus Silberdrahtnetz besteht, auf dem 1 bis 2 g Austauscherprobe liegt. Die Silberschalen hängen an Perlonfäden, so daß sie durch Löcher im Deckel, die normalerweise mit

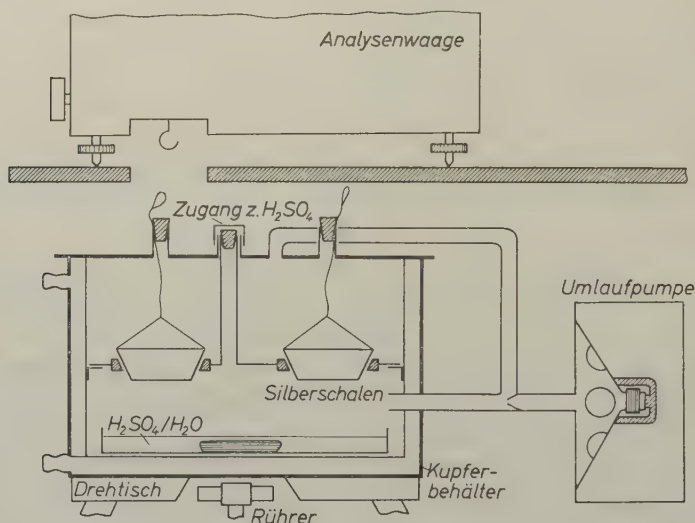


Abb. 3. Klimakammerapparatur für isopiestische Messungen

Gummistopfen verschlossen sind, gewogen werden können. Nach außen ist der Kupferbehälter durch Schaumkunststoff wärmeisoliert. Er ist auf einem drehbaren Tisch gelagert, so daß alle sechs Silberschalen nacheinander unter die Waage geführt werden können.

Am Boden befindet sich in einer flachen, dünnwandigen Glasschale wäßrige Schwefelsäure, deren Konzentration durch ein eigenes Loch im Deckel verändert und durch Probeentnahme bestimmt werden kann. Mit Werten für die Wasserdampfdrucke 20 bis 65 molaler, wäßriger Schwefelsäure aus einer Arbeit von GLUECKAUF und KITT³⁵ wurde eine

³⁵ E. GLUECKAUF and G. P. KITT, Trans. Faraday Soc. **52** (1956) 1074.

Kurve gezeichnet, welche die a_w -Werte in Abhängigkeit von der Konzentration bei 25,0°C entnehmen läßt.

Die Säure wird durch einen im Drehtisch eingelassenen Elektromotor bei Bedarf magnetisch gerührt. Zur schnelleren Einstellung des Quellungsgleichgewichtes dient eine Luftumlaufpumpe nach dem Lautsprecherprinzip. Das Gleichgewicht gilt als erreicht, wenn die tägliche Änderung im Gewicht der Probe weniger als 1 mg beträgt, dies ist nach durchschnittlich zwei bis drei Tagen erreicht, bei sehr niedrigen und sehr hohen a_w kann es bis zu einer Woche dauern. Das Trockengewicht m_0 der Harzprobe wird durch dreitägiges Trocknen im Vakuumofen bei 85° und 1 Torr über 4 bis 6 mal erneuertem P_2O_5 erhalten.

Der Vorteil dieser Meßanordnung gegenüber anderen Formen ist darin zu erblicken, daß hier eine zügige Aufnahme der Adsorptionsisotherme mit beliebig vielen Meßpunkten an beliebigen Stellen der a_w -Skala in relativ kurzer Zeit unter Wahrung der hohen Genauigkeit isopiesterischer Messungen möglich ist.

§ 5. Methylacetat-Verseifung

Die bekannte Methode der Zersetzung von Diazoessigester in der Warburg-Apparatur ist von NOLLER et al.³⁶ dazu herangezogen worden, die katalytische Aktivität von Polystyrolsulfonsäure-Austauschern zu untersuchen. Da es sich um eine Protonen-Katalyse handelt und da die Betrachtung der Wasseradsorptions-Isothermen unserer Austauscher einen Zusammenhang zwischen Wasseradsorption und Dissoziationskonstante der im Austauscher wirksamen Säuregruppen zu erkennen gibt, lag es nahe, diese Methode auch zur Charakterisierung der Austauscherharze dieser Arbeit zu verwenden.

Nun ist die Diazoessigester-Zersetzung keine allzu robuste Methode. Um reproduzierbare Ergebnisse zu bekommen, muß man z. B. peinlich gereinigte Glasgefäße verwenden. Daher war zu erwarten, daß sich bei den vorliegenden Ionenaustauschern mit teilweise sehr ungleichmäßiger Kornform und Größe und technischer Reinheit Schwierigkeiten ergeben würden. Es hat sich gezeigt, daß auch die saure Verseifung von Methylacetat, deren Geschwindigkeitskonstante proportional der H -Ionenkonzentration ist, gut geeignet ist, experimentelle Werte zum Vergleich der Acidität der Austauschersäuren zu liefern, sofern sie

³⁶ H. NOLLER, A. HÄSSLER und M. ZIMMER, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 1013.

größer ist als die der entstehenden Essigsäure. Die in Abb. 4 dargestellten Verseifungskurven wurden erhalten, indem jeweils 1 g Austauscher trocken mit 50 ml Methylacetat am Rückfluß gekocht wurden und der Fortgang der Reaktion durch Entnahme von 5 ml-Proben und Titration mit $n/10$ -Natronlauge verfolgt wurde.

Man erkennt, daß der *HP 20/H* den steilsten Anstieg aufweist, nur wenig niedriger liegt der *S 100/H*. Dann folgen *KS/H* und *CNO/H*, während *PHOS/H* und *SEL/H* sich nicht meßbar über den Nulleffekt

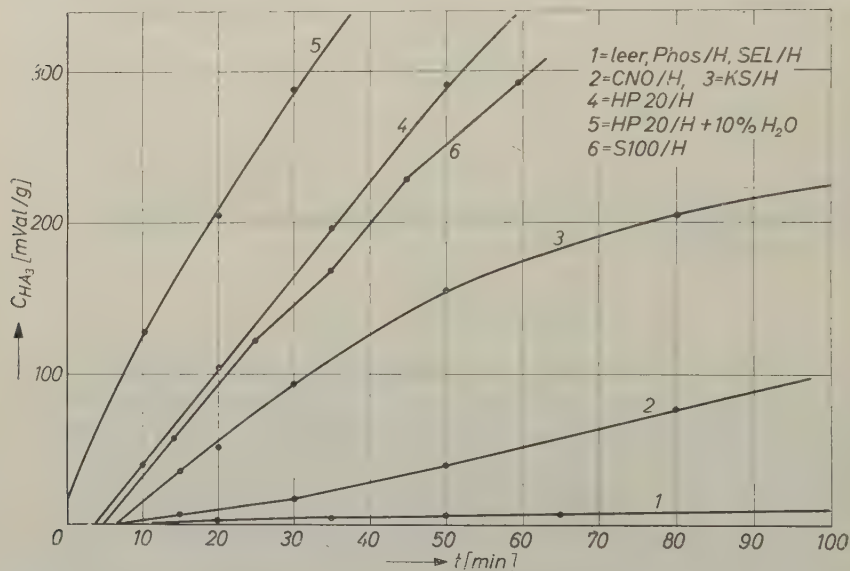


Abb. 4. Methylacetat-Verseifung: Zeitliche Zunahme der CH_3COOH -Konzentration

erheben. Interessant ist, daß die Extrapolation der Kurven auf die Essigsäurekonzentration Null die Zeitachse bei etwa 5 Minuten schneidet. Diese Zeit hängt offensichtlich mit der Eindiffusion ins Harzkorn zusammen. Bei „hochporösen“ *HP 20/H* beträgt sie 3,3 Minuten, bei *KS/H* und *CNO/H* übereinstimmend 5,5 Minuten. Die unteren 5 Kurven wurden mit wasserfreien Austauschern erhalten. Die wesentlich steilere, oberste Kurve 6 wurde mit lufttrockenem ($a_w = 0,5 - 0,7$) *HP 20/H* mit einem wasserhaltigen (10 Vol.-%) Methylacetat gemessen.

Die Reaktion, welche gut reproduzierbare Resultate liefert, verdient, in diesem Zusammenhang noch weiter untersucht zu werden.

Ergebnisse

§ 6. Adsorptionshysterese

Man kommt wohl dem wahren Sachverhalt am nächsten, wenn man dem gequollenen Austauscherkorn neben einem Makroporensystem eine Gelstruktur zuschreibt. Trotzdem kann man aus der Wasserdesorptionsisotherme durch Anwendung der KELVIN-Gleichung, wie es BLASIUS et al.¹⁸ getan haben, oder auch mittels der thermischen Analyse (KUHN³⁷), wie sie von SCHURIG und SCHLÖGL³⁸ auf einen Kondensations-Kationenaustauscher angewendet worden ist, zu einer „Porenverteilung“ im Austauscher kommen.

Es war daher zu prüfen, ob auch bei unseren Harzen eine Hysterese vorliegt. In diesem Falle dürfte nur der aufsteigende Ast der Isotherme zur korrekten thermodynamischen Auswertung verwendet werden, was allerdings bei der Klimakammermethode experimentell ohnedies geschehen ist. In Abb. 5 bis 7 findet man die erhaltenen Adsorptions-Desorptions-Isothermen nach der Quarzfedermethode aufgetragen für *METHACRYL/K*, *DIOXY/H*, *META/H*, *MONOXY/H*, *HP 20/K* und *S 100/K*. Bei den ersten vier Harzen ist die nach der Klimakammermethode erhaltene Isotherme zum Vergleich mit eingezeichnet.

Mit Ausnahme des *METHACRYL/K* findet man, daß die Hysterese nur sehr klein ist. Und auch bei diesem Harz rührt der Befund (Abb. 5) weniger von einer Kapillarität her als einfach von der Tatsache, daß die Einstellzeit des Gleichgewichts sehr lang ist. Immerhin müssen wir in Übereinstimmung mit SUNDHEIM et al.¹⁰ bei allen Harzen eine deutliche, mehr oder weniger kleine Hystereseschleife konstatieren.

§ 7. Wasseradsorptions-Isothermen

Mit Ausnahme des jeweils ersten Meßpunktes bei kleinstem a_w sind es die aufsteigenden Äste der Quellungsisothermen, die wir in den Abb. 8 bis 12 vor uns haben. In Abb. 8 sind die Isothermen der *H*- und *K*-Form des stark sauren *HP 20* und des schwachsauren *METHACRYL* aufgetragen. Entsprechend der Tatsache, daß das H^+ -Ion auch in wäßriger Lösung einer größeren Hydratation als das K^+ -Ion unterliegt, zeigt der *HP 20/H* eine größere Wasseraufnahme

³⁷ W. KUHN, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **62** (1958) 269.

³⁸ H. SCHURIG und R. SCHLÖGL, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **63** (1959) 1013.

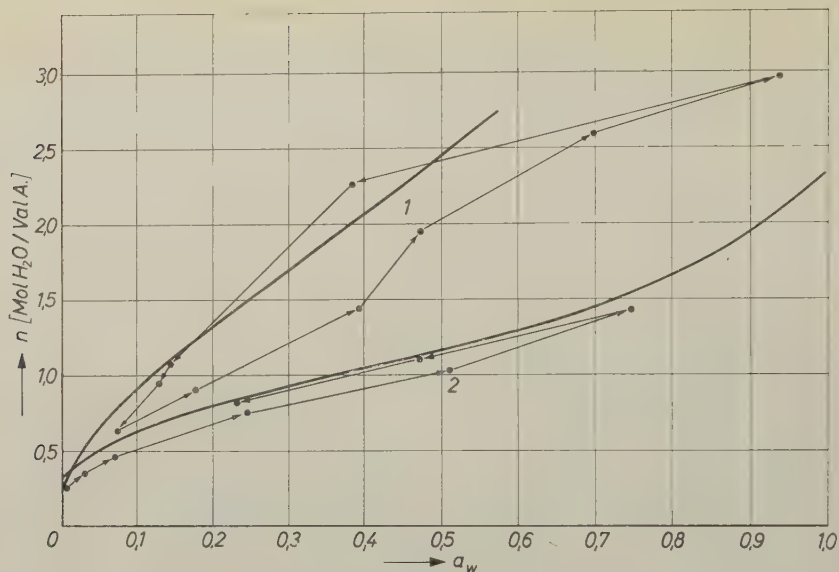


Abb. 5. Adsorptions-Desorptions-Hysteresis beim *METHACRYL/K* und *DIOXY/H* $n = n(a_w)$ bei 25°C

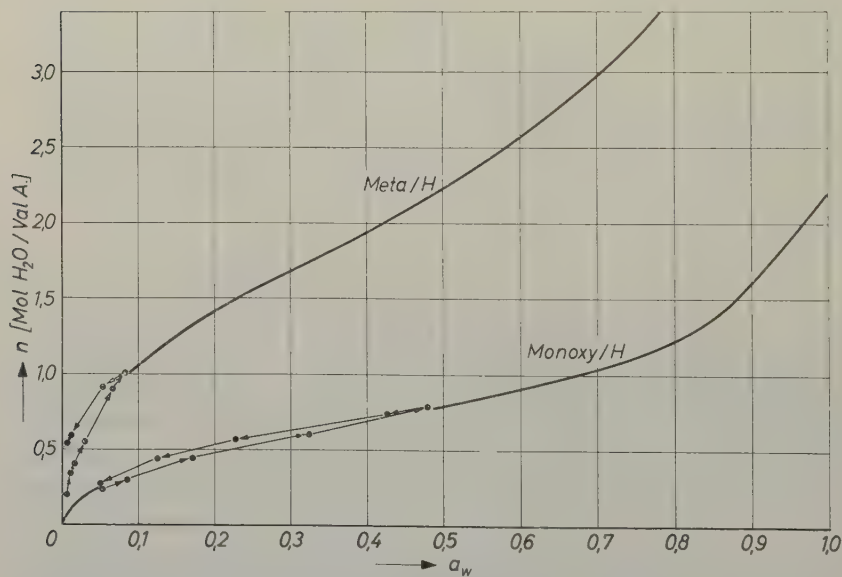


Abb. 6. Adsorptions-Desorptions-Hysteresis beim *META/H* und *MONOXY/H* $n = n(a_w)$ bei 25°C

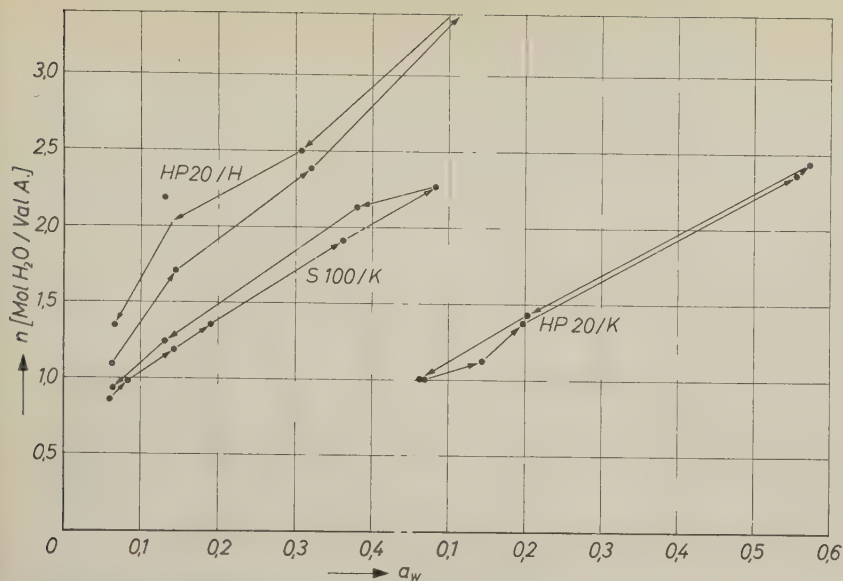


Abb. 7. Adsorptions-Desorptions-Hysteresis bei *HP 20/H*, *S 100/K* und *HP 20/K* $n = n(a_w)$ bei 25°C

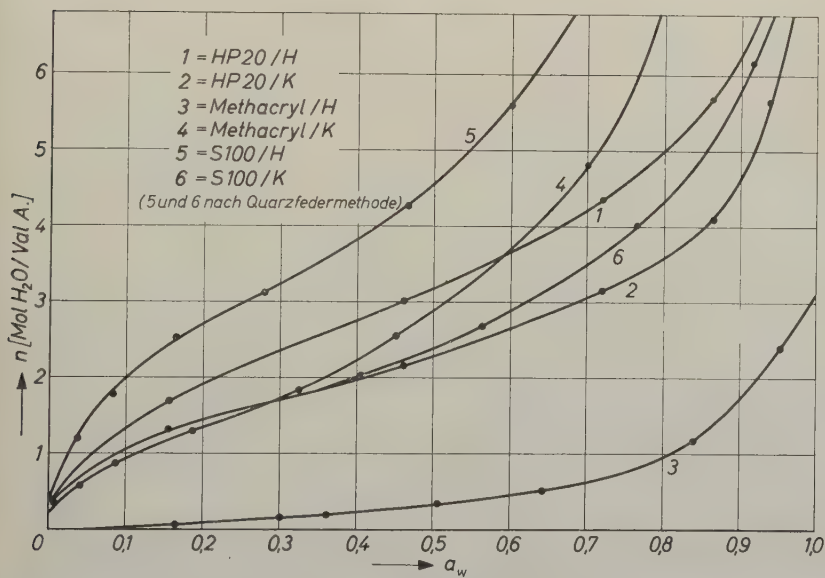


Abb. 8. Wasseradsorptionsisothermen nach der Klimakammermethode bei 25°C bei *HP 20/H*, *HP 20/K*, *METHACRYL/H*, *METHACRYL/K*, *S 100/H*, *S 100/K* (letztere beiden nach der Quarzfeder methode) $n = n(a_w)$

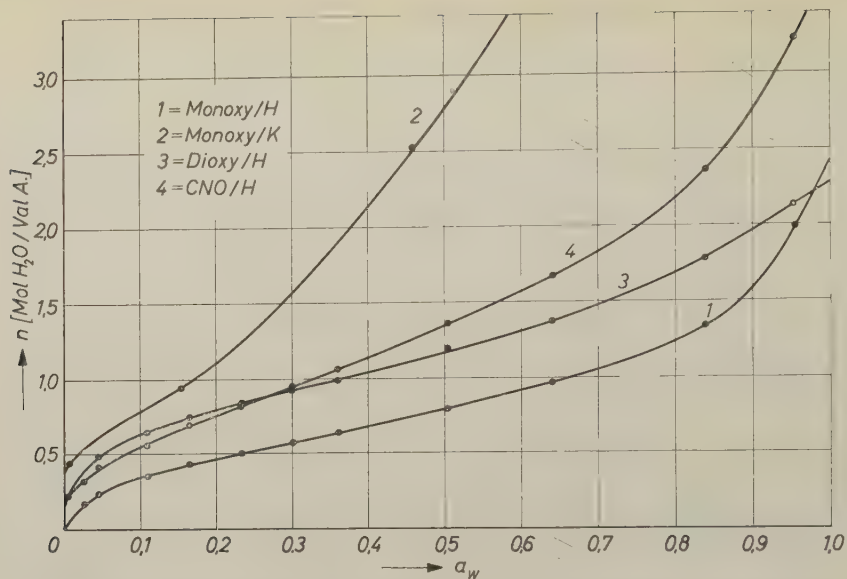


Abb. 9. Wasseradsorptions-Isothermen nach der Klimakammermethode bei 25°C von MONOXY/H, MONOXY/K, DIOXY/H und CNO/H, $n = n(a_w)$

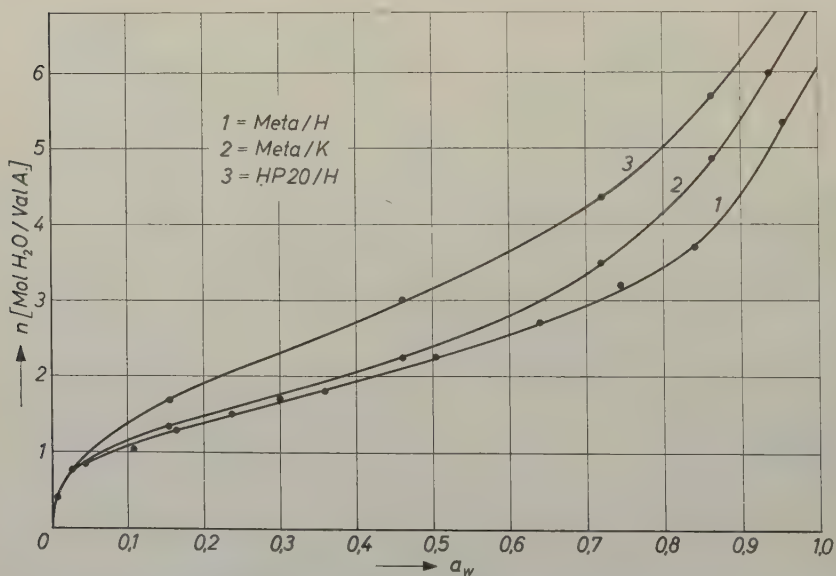


Abb. 10. Wasseradsorptions-Isothermen nach der Klimakammermethode bei 25°C von META/H, META/K und HP 20/H, $n = n(a_w)$

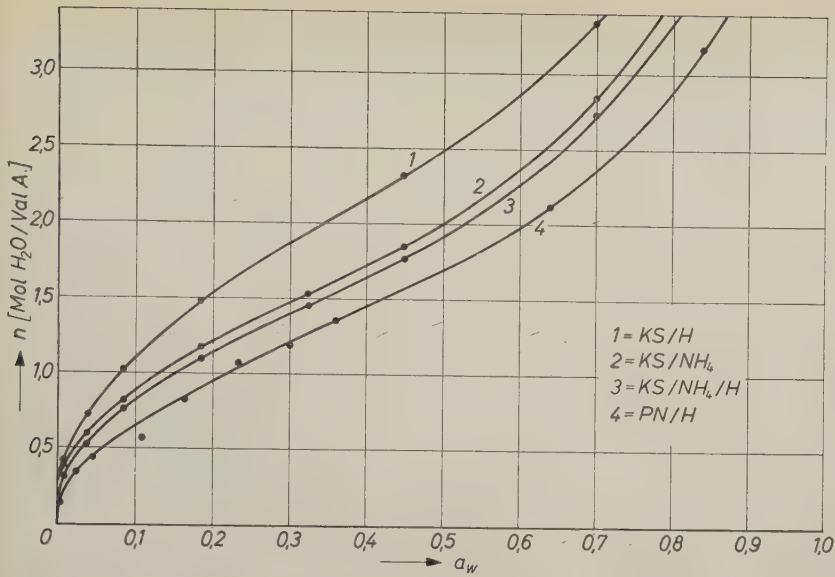


Abb. 11. Wasseradsorptions-Isothermen nach der Klimakammermethode bei 25°C von KS/K, KS/NH₄, KS/NH₄/H und PN/H, $n = n(a_w)$

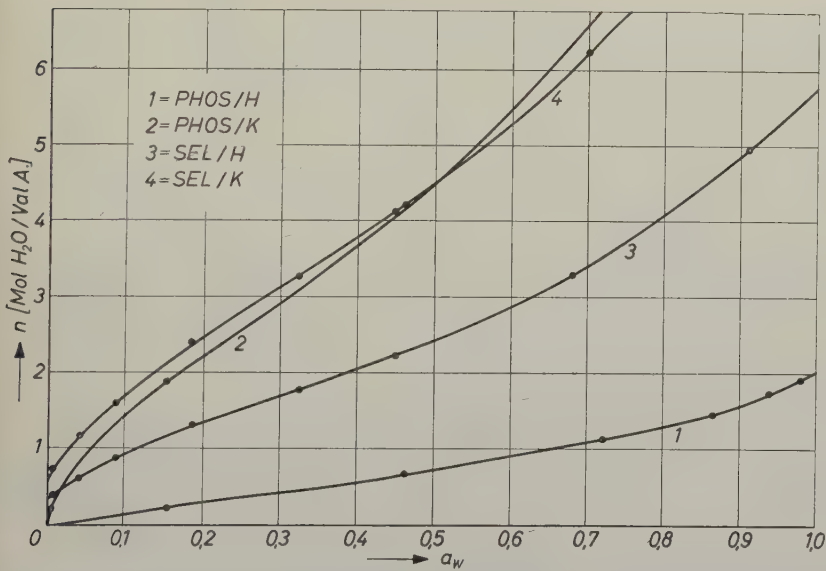


Abb. 12. Wasseradsorptions-Isothermen nach der Klimakammermethode bei 25°C von PHOS/H, PHOS/K, SEL/H und SEL/K, $n = n(a_w)$

als der *HP 20/K*. Sehr deutlich geht jedoch aus dem Schaubild hervor, daß beim *METHACRYL* die Verhältnisse gerade umgekehrt liegen: die *K*-Form quillt hier noch stärker als im anderen Falle die *H*-Form, während die *H*-Form erst bei $a_w = 0,8$ ein Mol H_2O pro Carboxylgruppe aufgenommen hat.

Zum Vergleich sind auch noch die Isothermen der *H*- und *K*-Form des *S 100* eingezeichnet. Während alle anderen Isothermen der Abb. 8 bis 12 mit der *Klimakammermethode* erhalten wurden, stammen die des *S 100/H* und *S 100/K* aus Messungen nach der *Quarzfeder-methode*. Sie zeigen gegenüber den Kurven des *HP 20* einen stärkeren Anstieg. Der Unterschied kann jedoch deshalb nicht mit der Kapillarstruktur ohne weiteres in Zusammenhang gebracht werden, weil *HP 20* und *S 100* nicht denselben Vernetzungsgrad haben, *HP 20* ist stärker vernetzt. Die Isothermen niedrig vernetzter Polymerisationsharze liegen im mittleren Bereich der a_w -Skala immer über denen der hochvernetzten Austauscher.

HP 20/H, *HP 20/K* und *METHACRYL/K* liefern BET-Isothermen nach dem Typ 2 (Mehrschichtenadsorption mit erster Adsorptionswärme größer als Verflüssigungswärme). *METHACRYL/H* folgt dem Typ 3 (Mehrschichtenadsorption mit erster Adsorptionswärme kleiner als Verflüssigungswärme). Hier deutet sich schon die interessante Tatsache an, daß die Differenz zwischen den Isothermen der *H*- und *K*-Form parallel mit der Stärke der dem Austauscher zugrunde liegenden Säure geht.

Die Isothermen der *H*-Beladungsformen von *MONOXY*, *DIOXY* und *CNO* finden wir in Abb. 9 aufgetragen. An der Isotherme des *MONOXY/K* läßt sich erkennen, daß der *MONOXY* sich ähnlich wie der *METHACRYL* verhält. Zur Beurteilung der Kurven wollen wir uns ins Gedächtnis rufen, daß es sich bei den aktiven Komponenten um die 3-Oxy-Benzoesäure, die 3-5-Dioxy-Benzoesäure und die Phenoxyessigsäure handelt, deren Dissoziationskonstanten in der angegebenen Reihenfolge zunehmen (Tab. 1).

Sogar der Methacrylsäure-Austauscher *METHACRYL/H* paßt in diese Reihe, nur darf man hier natürlich nicht die Dissoziationskonstante der Methacrylsäure einsetzen, sondern muß wegen der bei der Polymerisation erfolgten Aufhebung der Doppelbindung eine Alkyl-Essigsäure, z. B. Pivalinsäure, heranziehen.

In Abb. 10 sind die Kurven für *META/H*, *META/K* und zum Vergleich nochmals für *HP 20/H* gezeigt. Es wird also ein Phenol-

Tabelle 1. Erste elektrolitische Dissoziationskonstante K_1 bei 25°C

Pivalinsäure	$9,78 \cdot 10^{-6}$	(BILLITZER ³⁹)
3-Oxy-Benzoesäure	$8,0 \cdot 10^{-5}$	(KUHN ⁴⁰)
3,5-Dioxy-Benzoesäure	$9,1 \cdot 10^{-5}$	(OSTWALD ⁴¹)
Phenoxyessigsäure	$7,54 \cdot 10^{-4}$	(BEHAGHEL ⁴²)

sulfonsäureaustauscher mit einem reinen Sulfonsäure-Austauscher verglichen. Würden wir den Wassergehalt beim *META* nur auf die $-SO_3H$ -Gruppen beziehen, so lägen seine Isothermen doppelt so hoch und weit über denen des Sulfonsäureharzes. Nur wenn man den Wassergehalt auf alle Ankerionen bezieht (§ 1), ergibt sich der vernünftige Befund, daß die Wasseraufnahme des (schwächer sauren) Meta-Phenolsulfonsäure-Harzes unter der des (stark sauren) *HP 20/H* liegt. Der *META*-Austauscher enthält die stark sauren Sulfonsäuregruppen und die schwach sauren Hydroxylgruppen im Verhältnis 1 : 1. Nach der Säurestärkenkonzeption dürfte zwischen der *H*- und *K*-Isotherme kein allzugroßer Unterschied sein, da die Quellungseffekte bei der Umladung von H^+ auf K^+ gegensinnig laufen. Tatsächlich sehen wir, daß die Kurven der *H*- und *K*-Form beim *META* sehr nahe beisammen liegen.

Vergleicht man die Isotherme des *PN/H* mit der des *KS/H* (Abb. 11), so sieht man, daß die *PN/H*-Kurve weit unter der anderen liegt. Das ist nicht erstaunlich, wenn man bedenkt, daß beim *PN/H* 31%, beim *KS/H* 60% der gesamten wirksamen Zentren auf die Sulfonsäure-Gruppierung entfallen. In derselben Darstellung (Abb. 11) finden sich noch die Kurven für den *KS/NH₄* und den teilbeladenen *KS/NH₄/H*, bei letzterem sind die Hydroxylgruppen unbeladen geblieben. Beide Isothermen unterscheiden sich nicht sehr stark, der vollbeladene Austauscher hat die etwas größere Wasseraufnahme.

Aus der Abb. 12 ist zu entnehmen, daß der Selenonsäure-Austauscher *SEL* die Eigenschaften einer stärkeren Säure zeigt, als der Phosphonsäure-Austauscher *PHOS*. Die Isothermen von *SEL/H* und *SEL/K* und *PHOS/H* und *PHOS/K* zeigen das. Die Selenonsäure ist zweifellos hier viel stärker als die Phosphonsäure im Harz, jedoch noch nicht so stark, daß schon die Umkehr zwischen *H*- und *K*-Isotherme eingetreten wäre.

³⁹ I. BILLITZER, Mh. Chem. 20 (1899) 670.

⁴⁰ R. KUHN, Helv. chim. Acta 11 (1928) 20.

⁴¹ W. OSTWALD, Z. physik. Chem. 3 (1889) 251.

⁴² O. BEHAGHEL, J. prakt. Chem. (2) 114 (1926) 294.

§ 8. Freie Enthalpie

In den Abb.13 bis 16 ist die freie Enthalpie $-\Delta G$ der Wasseradsorption bei 25°C als Funktion der aufgenommenen Molzahl Wasser n aufgezeichnet. Es ist die differentielle GIBBSsche freie Energie der isobaren Aufnahme eines Mols Wasser durch eine unendlich große Menge Austauscher eines bestimmten Wassergehaltes n .

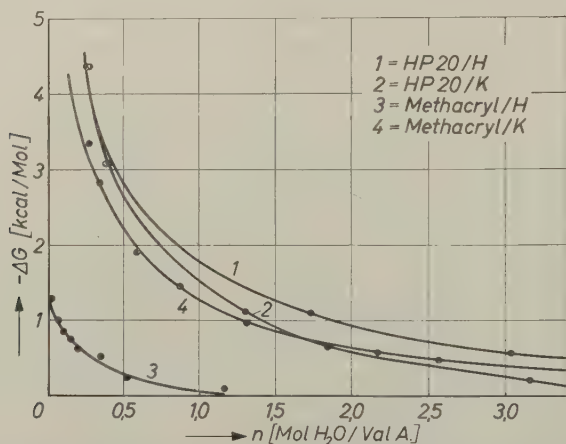


Abb.13. Freie Enthalpie der Wasseradsorption bei 25°C als Funktion des Wassergehaltes von HP 20/H, HP 20/K, METHACRYL/H, METHACRYL/K
 $\Delta G = \Delta G(n)$

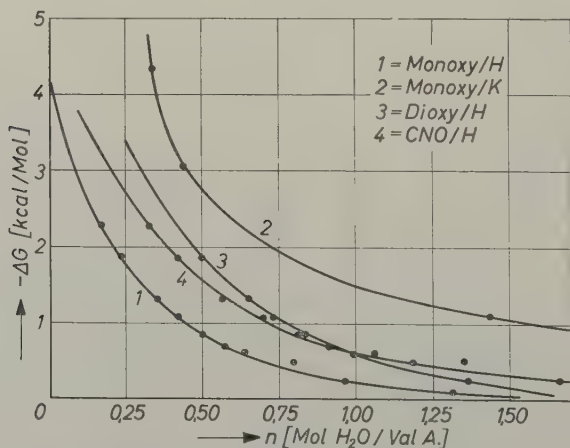


Abb.14. Freie Enthalpie der Wasseradsorption bei 25°C als Funktion des Wassergehaltes von MONOXY/H, MONOXY/K, DIOXY/H und CNO/H,
 $\Delta G = \Delta G(n)$

Wählt man als Normalzustand mit der freien Enthalpie Null den der Vollquellung unter dem Sättigungsdampfdruck des Wassers p_0 , so berechnet sich die freie Enthalpie $-\Delta G$ sehr einfach

$$-\Delta G = -RT \ln p/p_0 = -RT \ln a_w. \quad (4)$$

Für 25,0°C gewinnt man aus Gl. (4) die Formel:

$$-G_{25} = -1,362 \log a_w [\text{kcal/Mol}].$$

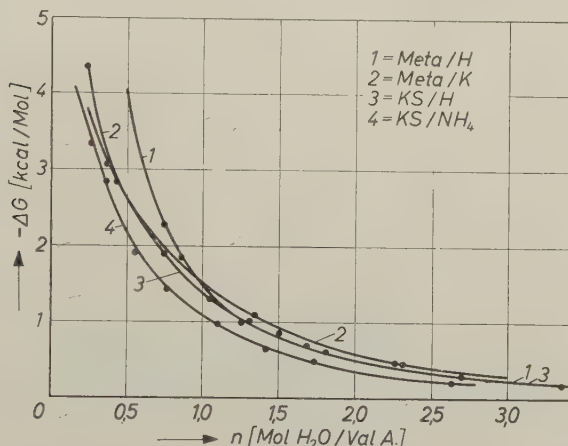


Abb.15. Freie Enthalpie der Wasseradsorption bei 25°C als Funktion des Wassergehaltes von META/H, META/K, KS/H, KS/NH₄, $\Delta G = \Delta G(n)$

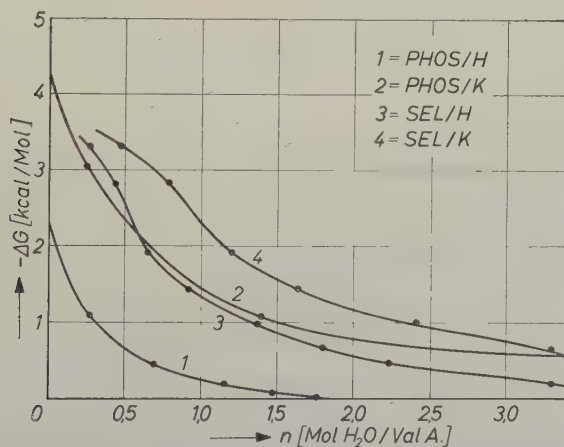


Abb.16. Freie Enthalpie der Wasseradsorption bei 25°C als Funktion des Wassergehaltes von PHOS/H, PHOS/K, SEL/H und SEL/K, $\Delta G = \Delta G(n)$

Wie man aus den freie-Enthalpie-Kurven (Abb.13 bis 16) erkennt, gibt es auch im Bereich niedriger Feuchtigkeiten bei $n < 0,5$ noch Meßpunkte. Dadurch ist man der Schwierigkeit enthoben, gerade in diesem wichtigen Bereich mit extrapolierten Kurven operieren zu müssen. Die kleinen Unregelmäßigkeiten in den ΔG -Kurven beruhen zum Teil darauf, daß es sich bei den Kurvenpunkten um die echten Meßwerte und nicht etwa um die aus einer (geglätteten) Isotherme entnommenen Werte handelt.

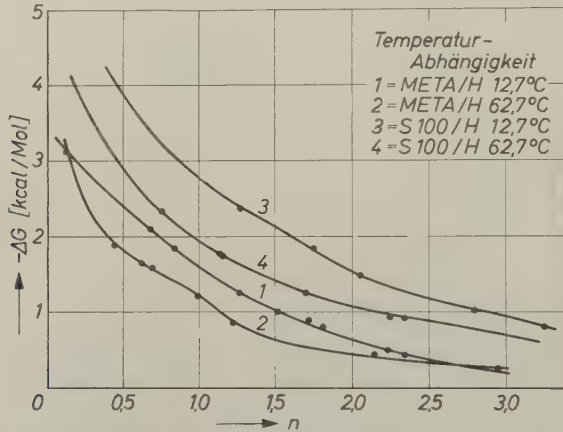


Abb.17. Freie Enthalpie der Wasseradsorption bei 12,7°C und 62,7°C als Funktion des Wassergehaltes von META/H, S 100/H, $\Delta G_T = \Delta G_T(n)$

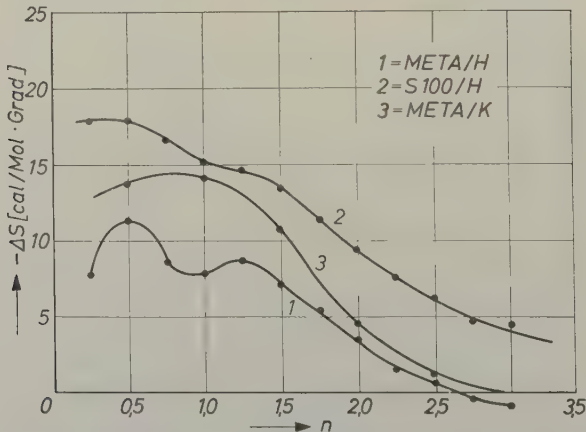


Abb.18. Differentielle Entropie der Wasseradsorption nach der Zwei-Isothermen-Methode beim META/H, S 100/H, META/K als Funktion des Wassergehaltes $\Delta S = \Delta S(n)$

Die Temperaturabhängigkeit der freien Enthalpie geht aus Abb. 17 am Beispiel des *META/H* und *S 100/H* hervor. Diese Messungen wurden nach der Quarzfedermethode gemacht. Wie man sieht, muß man hier schon ein recht großes Temperaturintervall (50°) wählen, wenn man die Differenz zwischen den Kurven für die Berechnung der Entropie nützen will. Der untere Wert der Temperatur ($12,7^\circ\text{C}$) ist durch die Kühlwassertemperatur des Thermostaten und durch die Einstellzeit des Gleichgewichtes, der obere ($62,7^\circ\text{C}$) durch die Thermoinstabilität des Austauschers gesetzt. Die Kurven wurden unter Verwendung der Gl. (4) und der in § 3 letzter Absatz gegebenen Beziehung für a_w berechnet.

§ 9. Entropie

Die differentielle Entropie der Wasseradsorption ΔS als Funktion des Wassergehaltes n ist gegeben durch die Differenz der freien Enthalpien bei den Temperaturen T_1 und T_2 :

$$\Delta S = (\Delta G_1 - \Delta G_2) / (T_1 - T_2) \quad n = \text{const.} \quad (5)$$

Sie wird in unserem Falle, wie man erkennt, negativ, weil ein Zustand höherer Ordnung durch die Orientierung der Wassermolekeln an den Ankerionen und Kationen des Austauschers eintritt.

Die Kurven für den Entropieverlauf beim *META/H*, *S 100/H* und *META/K* (Abb. 18) wurden erhalten durch die Bildung der Differenz der freien Enthalpien bei den einzelnen n -Werten und Berechnung nach Gl. [5]. Es wäre abwegig, diese Punkt-für-Punkt-Konstruktion der Entropiekurve enger durchzuführen, als die Meßwerte der freien Enthalpie liegen. Die Meßwerte erlaubten einen Abstand der Entropiewerte von 0,25 Einheiten n [Mol H_2O /Val Austauscher].

Die Annahme energetisch unterscheidbarer Hydratations-Schritte für das erste, zweite usw. Wassermolekül verlangt eine Entropiekurve mit Maxima-Werten bei $n = 0,5, 1,5$ usw. Tatsächlich finden wir beim *META/H* einen solchen Verlauf. Nur schwach ausgeprägt hingegen ist dieser Effekt beim *S 100/H*. Das steht indessen mit dem Befund von GLUECKAUF und KITT¹ in Einklang, die bei niedrig vernetzten Polystyrolsulfonsäuren in der *H*-Form überhaupt keine Maxima finden. Die plausible Erklärung hierfür lautet, daß sich die Hydratations-Enthalpien für den ersten, zweiten und die weiteren Schritte zu wenig unterscheiden, als daß erkennbare Stufen auftreten könnten. Ein breites Maximum um $n = 1$ sehen wir beim *META/K*.

§ 10. BET-Auswertung

Mit Ausnahme der Adsorptionsisothermen von *METHACRYL/H* und *-K* und von *MONOXY/K* lassen sich sämtliche anderen aufgenommenen Isothermen durch die lineare Form der Gleichung von BRUNAUER et al.⁴³ beschreiben. Da in unserem Fall die Größen etwas anders definiert sind, nimmt die Gleichung die Form an:

$$a_w/[n(1 - a_w)] = 1/(n_1 k) + (k - 1) a_w/(n_1 k). \quad (6)$$

Wobei a_w = Wasseraktivität nach Gl. (3)

n_1 = Anzahl Mole H_2O in der „ersten Schicht“ nach Gl. (1)

$k = \exp [(E_1 - E_L)/RT]$

$E_1 - E_L$ = Adsorptionswärme in der „ersten Schicht“ — Verflüssigungswärme von Wasser.

Im Gültigkeitsbereich von Gl. (6) muß man gerade Linien erhalten, wenn man

$$1/[n(1/a_w - 1)] \text{ gegen } a_w$$

aufträgt. Das ist bis zu a_w -Werten von 0,4 tatsächlich streng der Fall. Aus dem Abschnitt auf der Ordinate (y) und der Steigung der Gerade (s) erhält man n_1 , k und $(E_1 - E_L)$.

$$n_1 = 1/(s + y) \quad [\text{Mol } H_2O/\text{Val Aust.}]$$

$$k = s/y + 1$$

$$E_1 - E_L = 1,360 \cdot \log k \quad [\text{kcal}]$$

In Tab. 2 wird gezeigt, was dabei herauskommt. Die Werte für die Differenz zwischen erster Adsorptionswärme und Verflüssigungswärme liegen zwischen 1,18 und 2,71 kcal und lassen sich nicht ohne weiteres mit der Struktur oder der Konstitution des Harzes in Zusammenhang bringen.

Demgegenüber lassen sich die Werte für n_1 mit der Säurestärke der Austauschharze in Zusammenhang bringen. Wenn wir n_1 einmal cum grano salis als die Anzahl Wassermoleküle zum ersten (energie-reichsten) Hydratations-Schritt verstehen wollen, so läßt sich das angegebene Material am besten wohl nach folgendem Prinzip deuten:

1. n_1 nimmt bei den freien Austauschersäuren mit der Säurestärke zu.
2. n_1 nimmt bei den K -Salzen der Austauscher mit zunehmender Säurestärke der freien Säure ab.

⁴³ S. BRUNAUER, L. S. DEMING, E. W. DEMING and E. TELLER, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940) 1723.

Bei den schwachsauren *METHACRYL/H*, *MONOXY/H*, *DIOXY/H* und *CNO/H* geht die Säurestärke aus den Dissoziationskonstanten K_1 der Tab.1 hervor. Bei *PN/H*, *META/H* und *KS/H* waren keine Werte für die Dissoziationskonstanten der entsprechenden Phenolsulfonsäuren zu finden. Sie besäßen auch geringen Vergleichswert, da *PN* und *KS* in nicht bekannten Stellungen die Hydroxylgruppen tragen. Auch hier gibt es aber eine Erklärung, warum die

Tabelle 2. Anzahl Wassermoleküle in der „ersten Schicht“ n_1 und Differenz zwischen Adsorptionswärme und Verflüssigungswärme $E_1 - E_L$ nach der BET-Methode

Austauscher	n_1	$E_1 - E_L$
<i>METHACRYL/H</i>	—	—
<i>MONOXY/H</i>	0,41	1,83
<i>DIOXY/H</i>	0,60	2,71
<i>CNO/H</i>	0,68	1,82
<i>PN/H</i>	0,92	1,66
<i>META/H</i>	1,27	2,09
<i>KS/H</i>	1,32	1,85
<i>META/K</i>	1,25	2,05
<i>KS/NH₄</i>	0,97	2,01
<i>KS/NH₄/H</i>	0,96	1,96
<i>PHOS/H</i>	0,35	1,18
<i>SEL/H</i>	1,22	1,97
<i>HP 20/H</i>	1,67	1,81
<i>PHOS/K</i>	2,22	1,32
<i>SEL/K</i>	2,23	1,73
<i>HP 20/K</i>	1,16	2,00

Reihenfolge zunehmender Säurestärke *PN* — *META* — *KS* sein muß, wie es die Zunahme der n_1 -Werte der Tab.2 nach der Säurestärken-Konzeption fordert: *PN* enthält pro Sulfonsäuregruppe 2,5 Hydroxylgruppen, *META* nur noch eine und *KS*, wie der Beladungswert ausweist, etwa 0,7 Hydroxylgruppen. Der letztere enthält am gleichen aromatischen Kern zwei $-SO_3H$ -Gruppen, die sich durch induktiven Effekt beeinflussen⁴⁴.

⁴⁴ F. KLAGES, Lehrbuch d. org. Chem. Bd. II, S. 188 und 299ff.

Man geht im Grund keinen anderen Weg, wenn man die Hydratation der Austauscher-Ionen unter dem Aspekt der Polarisierbarkeit des Anions betrachtet. Starke Säuren, wie die Schwefelsäure, bilden ein schwer polarisierbares „hartes“ Anion, schwächere Säuren, wie z.B. die Phosphorsäure ein leichter deformierbares „weiches“ Anion. Die Ergebnisse der Verseifungsreaktion beim Methylacetat (§ 5) fügen sich gut in das entwickelte Schema.

Den Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen, bin ich zu Dank verpflichtet für die Überlassung der Kationenaustauscher. Dem Verband der Chemischen Industrie verdanke ich Sachbeihilfen aus dem Fonds Chemie und eine Studienbeihilfe.

LEBENS LAUF

Ich, JOB-WERNER HARTMANN, wurde am 30. August 1931 als Sohn des Dipl.-Ing. KURT HARTMANN und seiner Ehefrau ELSE HARTMANN, geb. BARNIKOL, in Leipzig geboren. Die Volksschule besuchte ich seit 1938 auch da, ab 1939 in Augsburg.

Von 1942 bis 1951 war ich im Augsburger Realgymnasium, das ich mit der Reifeprüfung absolvierte. Im Wintersemester 1951 begann ich an der Universität München mit dem Studium der Chemie. Die Diplom-Vorprüfung legte ich im November 1954, die Diplomprüfung im Februar 1957 ab.

Zur Erlangung der zum Studium notwendigen Mittel und zur Aneignung praktischer Kenntnisse war ich in verschiedenen Instituten und Industrieunternehmungen teils als Werkstudent, teils als freier Mitarbeiter tätig:

Landwirtschaftliche Untersuchungsanstalt Augsburg (1952), Farbwerke Hoechst AG, Werk Bobingen (1953), Osram GmbH, Lampenwerk Augsburg (1955), Gesellschaft für Ernährungsbiologie München (1956), Retheto-Filmtechnik, München (1957), Perutz-Photowerke GmbH, München (1958).

